α 鉄中の水素拡散におよぼす置換型合金元素の影響

羽 木 秀 樹* 林 安 徳* 大谷南海男*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 3 (1981), pp. 276~282

Effect of Substitutional Alloying Elements on the Diffusion Coefficient of Hydrogen in α -Iron

Hideki Hagi*, Yasunori Hayashi* and Namio Ohtani*

Diffusion of hydrogen has been studied in iron alloys with substitutional elements which act as trapping sites. With the assumption of local equilibrium for hydrogen distribution and the thermal averaging for the jump rate of the hydrogen atom, the apparent diffusion coefficient of hydrogen is derived by considering the interaction energy E_{B1} between a dissolved hydrogen atom and a substitutional alloying element, and the change ΔE in the energy of the saddle point between the trapping site and the neighboring lattice site.

Diffusion coefficients of hydrogen in annealed poly-crystalline specimens of Fe-(0.50~3.81 at%) Ni, Fe-(0.39~4.67 at%) Cr, and Fe-(0.59~4.63 at%) Co alloys have been measured by the electrochemical permeation method in which alcoholic solutions have been used as electrolytes at temperatures between 230 and 300 K. The experimental permeation curves were analyzed by considering the variation of the hydrogen concentration beneath the cathodic surface during the measurements. The observed temperature dependence of diffusion coefficient of hydrogen can be explained using the following values; $\Delta E \approx 0$, $E_{B1} \approx 8.4$ kJ/mol for Fe-Cr alloys and $\Delta E \approx 4.2$ kJ/mol, $E_{B1} \approx 7.6$ kJ/mol for Fe-Ni and Fe-Co alloys.

(Received August 14, 1980)

I. 緒 言

鉄鋼材料の水素による遅れ破壊はよく知られているが、その破壊機構の解明はまだ十分とは言えない。したがって鋼中の水素の拡散係数を正確に求めることは、遅れ破壊機構を解明するために重要である。これまでの多くの報告⁽¹⁾によると、500 K 以上の高温における水素の拡散係数としてはほぼ一致した値が得られているにもかかわらず、500 K 以下の低温、とくに室温付近における拡散係数は研究者によって著しく異なり、高温から外挿される値より小さい。この低温における異常性は転位⁽²⁾⁽³⁾、粒界⁽⁴⁾⁽⁵⁾、ボイド^{(6)~(11)}などの格子欠陥や、不純物(合金元素)^{(12)~(19)}による水素のトラップ効果^{(8)(20)~(24)}に基づくものと考えられている。

水素ぜい性が顕著に現われるのは高張力鋼、ニッケル鋼などの合金鋼であるので、水素の拡散におよぼす合金元素の影響を検討することは極めて重要である。したがって Ni⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾、Cr⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁹⁾、Si⁽¹²⁾⁽¹³⁾などの影響が調べられているが、いずれも室温以上での結果であって、しかも α 相におけるデータは少ないし、ばらつきも大きい。水素の拡散係数に対するトラップの影響は低温になるほど大き

いので、置換型固溶原子によるトラップ効果を詳細に議論するためには、これまであまり報告のない 273 K 以下の低温での水素の拡散係数を調べることが効果的である。

室温付近における水素の拡散係数の測定法としてよく用いられるものに、電気化学的透過法^{(25)~(27)}がある。この方法では、カソード側から電気化学的に導入された水素が試料内部を透過して、アノード側でイオン化する。この水素の透過速度をアノード電流として測定する。この測定法は実験装置が簡単で、ガス透過法に比べて 10^4 倍ほど感度が大い⁽³⁾。しかし、これまでの実験では電解液に主として水溶液が用いられていたために、実験温度が 273~373 K の範囲に限られていた⁽¹⁾。

本研究では鉄中の水素の拡散におよぼす種々の合金元素の影響を知るために、電解液にアルコール溶液を用いた電気化学的透過法⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾を用いて、230~300 K における種々の鉄合金中の水素の拡散係数を求めた。合金元素としては、水素ぜい性がとくに問題となる高張力鋼などの特殊鋼に合金元素として用いられて、 α 鉄の固溶体領域が広い 2 元合金を形成する Ni, Cr, Co を選んだ。さらに水素の拡散係数に対する置換型合金元素の影響をトラップモデルを用いて定式化して実験結果を考察した。

* 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 (Department of Iron and Steel Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

II. 実験方法

1. 試料

試料としては市販の電解鉄と高純度の Ni, Cr, Co を真空溶解して作成した Fe-(0.50~3.81 at%) Ni, Fe-(0.39~4.67 at%) Cr, Fe-(0.59~4.63 at%) Co を用いた。平衡状態図⁽³⁰⁾でみる限りでは、これらの合金はすべて α 相領域にある。これを厚さ 1 mm 程度に圧延した後 20 mm × 25 mm に切断して、表面をエメリー研磨した。これを 973 K で 28.8 ks (8 h) 真空焼鈍した後、化学研磨して、アノード側に Pd メッキを施した。

2. 透過曲線の測定

水素の透過曲線は電気化学的方法によって求めた。すなわち試料のカソード側でカソード電流密度を一定にして、カソード反応によって表面に発生した水素を試料内部に導入する。アノード表面の電極電位を適当な値に保持することによって、アノード側へ透過してきた水素原子を遅滞なくイオン化させて、この反応速度をアノード電流として測定した。273 K 以下での測定を容易にするために、カソード電解液としては 0.5 kmol/m³ H₂SO₄ + 5 g/m³ As₂O₃ 水溶液とエチルアルコールとを等量ずつ混合したものを用い、アノード電解液としては 0.2 kmol/m³ KOH を含むエチルアルコール溶液に少量の水を加えたものを用いた。

3. 透過曲線の解析法

実測される水素の透過曲線から拡散係数を求めるに当たっては、カソード表面直下の水素濃度が時間とともに変化するを考慮した。その解析法は前報⁽²⁹⁾に示したが、概略は次のとおりである。

拡散が Fick の法則に従い、カソード表面直下の水素濃度が分極と同時に一定値 C_s となり、アノード表面直下の水素濃度は常に零に保たれる場合には、水素の透過速度、 $J(t)$ 、は次式で表わされる。

$$J(t) = \frac{DC_s}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \right\} \quad (1)$$

ここで D は水素の拡散係数、 L は板厚である。

式(1)から求められる時間 t と $t=\infty$ における透過速度の比 $J(t)/J(\infty)$ と規格化時間 $\tau (=Dt/L^2)$ との関係を用いて、実測透過曲線、 $i_a(t)$ 、を整理する。すなわち実測透過曲線は定常透過速度 $i_a(\infty)$ あるいは透過速度の極大値 i_a^* をもつので、これらの値でまず $i_a(t)$ を規格化する。その後、この規格化された透過速度の比 $i_a(t)/i_a(\infty)$ あるいは $i_a(t)/i_a^*$ が、 $J(t)/J(\infty)$ に等しくなるようにおいた時の τ と実測される t との関係のプロットする。この τ と t の関係を示す曲線に原点で接線をひき、その傾き (D/L^2) から拡散係数 D を得る。

III. 実験結果

電解鉄の場合⁽²⁹⁾と同じように、試料の鉄合金中の水素

Fig.1 Arrhenius plot of the diffusion coefficient of hydrogen observed for Fe-Ni alloys and calculated from eq.(10) where $\Delta E=4.2$ kJ/mol and $E_{B1}=7.6$ kJ/mol. D_i : the diffusion coefficient of hydrogen in normal lattice sites of iron.

Fig.2 Arrhenius plot of the diffusion coefficient of hydrogen observed for Fe-Cr alloys and calculated from eq.(10) where $\Delta E=0$ and $E_{B1}=8.4$ kJ/mol.

Fig.3 Arrhenius plot of the diffusion coefficient of hydrogen observed for Fe-Co alloys and calculated from eq. (10) where $\Delta E = 4.2 \text{ kJ/mol}$ and $E_{B1} = 7.6 \text{ kJ/mol}$.

の透過曲線の形はカソード電流密度(i_c)によって変化した。 i_c が小さい場合には定常透過速度に達するまでに長時間を要するが、 i_c が大きい場合には透過速度に極大値が現われた。このような透過曲線から拡散係数を決定するために、透過曲線の i_c 依存性を求めて、前述のようにして τ と t の関係でプロットしなおした。そして、この曲線が $\tau = 0 \sim 0.1$ の範囲で原点を通る直線となるような i_c の値を求めた。この条件を満たす i_c 値の範囲は試料の合金量によって変化するが、前報⁽²⁹⁾で示したように、この方法を用いれば i_c や試料の板厚に依存しない水素の拡散係数を決定できる。

このようにして設定した i_c 値における水素の透過曲線を解析して、鉄合金中での水素の拡散係数を得た。Fig.1, 2, 3はそれぞれFe-Ni, Fe-Cr, Fe-Co合金中の水素の拡散係数を示す。なお図中には多結晶の電解鉄において測定した前報⁽²⁹⁾のデータも示した。

IV. 考 察

1. トラップモデル

鉄中の水素拡散におけるトラップ効果は、いろいろなポテンシャルモデルと理論によって議論されている^{(9)(10)(31)~(37)}。ところが転位やボイドをトラップとして取り扱ったものが多くて、不純物元素(とくに置換型合金元素)によるトラップ現象を定式化したものとしては、例えばKoiwaの報告⁽³⁷⁾があるが、その数は多くない。また非線型拡散方程式を用いてトラップ効果を解析すると、一般に数学的

表現が複雑になるために、その理論を実験結果と比較することが困難な場合が多い。

そこで本研究では、極めて近似的ではあるがトラップ位置の水素と格子間位置の水素との間に平衡が成り立つと仮定して、Fe-X 2元合金中の水素の拡散係数を定式化する。水素の安定位置を8面体位置とすれば、隣接する安定位置の間の中間位置(ポテンシャルの鞍点)は4面体位置となる。仮定として(i)置換型合金元素Xを添加すると、最隣接8面体位置と最隣接4面体位置の水素のポテンシャルのみが変化する。(ii)合金量は極めて少ないものとする。この場合のFe-X 2元合金中の水素のポテンシャル⁽³⁷⁾はFig. 4のように表わされる。図中の Q は合金元素の影響を受けていない格子中の水素の拡散の活性化エネルギー、 E_{B1} は合金元素と水素の相互作用エネルギー、 ΔE は合金元素を添加したことによる4面体位置のポテンシャルエネルギーの減少または増加分で、ポテンシャルエネルギーが減少する場合を $\Delta E > 0$ とする。ここでは E_{B1} の相互作用エネルギーをもつ8面体位置を合金トラップ位置と呼ぶことにする。

水素の分布が熱平衡分布に従うと仮定し、

$C_0(x)$: トラップ位置がない場合の試料内部の距離 x における水素濃度

$C_t(x)$: 試料内部の距離 x に存在するトラップ位置での水素濃度

とすれば、 $C_t(x)$ は次式で表わされる。

$$C_t(x) = C_0(x) \exp(E_{B1}/RT) \quad (2)$$

また、 $C(x)$: 合金試料内部の距離 x における水素濃度

K_1 : 8面体位置の総数に対する合金トラップ位置の数の割合

とすれば、合金試料中の水素の濃度、 $C(x)$ は $C_0(x)$ と $C_t(x)$ の平均として次式で表わされる。

$$C(x) = (1 - K_1) C_0(x) + K_1 C_t(x) \\ = C_0(x) \{1 - K_1 + K_1 \exp(E_{B1}/RT)\} \quad (3)$$

拡散における合金元素のトラップ現象を定式化するためには、隣接する8面体位置の間の水素の移行速度を考えなくてはならない。8面体位置における水素の濃度が熱平衡の条件で与えられると仮定し、すべての水素の隣接8面体位置への移行速度を平均することによって、合金中の水素

Fig.4 A model for trapping sites: ΔE ; the change in the energy of the saddle point between the trapping site and the neighboring lattice sites, E_{B1} ; the interaction energy between a dissolved hydrogen atom and a substitutional alloying element, Q ; the activation energy for diffusion of hydrogen in normal lattice sites of iron.

の拡散係数を理論的に導出した Krivoglatz⁽³⁸⁾と同様の考え方のもとに、拡散係数におよぼす合金元素の影響を定式化した：

Fig.4 に示したポテンシャルのもとでは、1つの8面体位置から隣の8面体位置への拡散経路としては、Fig.5 に示すように (i), (ii), (iii) の3通りが考えられる。したがって、このように拡散経路を分類したときの8面体位置を、Fig.5 に示すように A_i ($i=1, 2, 3$), B_i ($i=1, 2, 3$) とする。前述の合金トラップ位置の密度 K_1 を考慮すれば、 A_i を含むA面上に合金トラップ位置が存在する確率、すなわち (i) の拡散経路が存在する確率は K_1 である。また (ii) と (iii) の拡散経路が存在する確率はそれぞれ K_1 , $(1-2K_1)$ である。 A_i からその隣の8面体位置 B_i への水素の移行速度は、(1) A_i における水素の振動数、(2) A_i における水素濃度、(3) A_i と B_i の間の鞍点のポテンシャルエネルギーと A_i のポテンシャルエネルギーとの差によって決まり、各8面体位置における水素の振動数 (ν) は同じであると仮定する。Fig.5 の図中に示したように、 a だけ離れた面Aと面Bの距離座標をそれぞれ $x, x+a$ とおけば、 A_1 から B_1 への水素の移行速度は $\nu C_1(x) \exp\{-(E_{B1}+Q-\Delta E)/RT\}$, B_1 から A_1 への移行速度は $\nu C_0(x+a) \exp\{-(Q-\Delta E)/RT\}$ となる。同様に、 $A_2 \rightarrow B_2$; $\nu C_0(x) \exp\{-(Q-\Delta E)/RT\}$, $B_2 \rightarrow A_2$; $\nu C_1(x+a) \exp\{-(E_{B1}+Q-\Delta E)/RT\}$, $A_3 \rightarrow B_3$; $\nu C_0(x) \exp(-Q/RT)$, $B_3 \rightarrow A_3$; $\nu C_0(x+a) \exp(-Q/RT)$ となる。前述の拡散経路の存在確率を考慮すれば、面Aから面Bへの水素の流れ J は次式で表わされる。

$$J = \nu a \exp(-Q/RT) \{1 - 2K_1 + 2K_1 \exp(\Delta E/RT)\} \cdot \{C_0(x) - C_0(x+a)\} \quad (4)$$

$J = -D(dC/dx)$, $D_0 = \nu a^2$ とおけば、式(3), (4) から水素の拡散係数に対する合金元素の影響をつぎのように表わすことができる。

$$D = \frac{D_0 \exp(-Q/RT) \{1 - 2K_1 + 2K_1 \exp(\Delta E/RT)\}}{1 - K_1 + K_1 \exp(E_{B1}/RT)} \quad (5)$$

式(5)の D_0 , Q の値は、合金元素や転位などのトラップの影響を受けていない鉄中の水素の拡散係数の温度依存性から求めることができる。すなわち、

$$D_0 = 1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}^{(29)} \quad (6)$$

$$Q = 6700 \text{ J/mol}^{(29)} \quad (7)$$

また合金トラップの密度 K_1 と合金量 C_x (at%) との関係は次式で表わされる。

$$C_x = 50K_1 \quad (8)$$

一方 Koiwa⁽³⁷⁾ も本研究と同様に、Fig.4 のポテンシャルモデルに基づいて置換型合金元素のトラップ効果を論じている。彼は確率過程論における平均初回通過時間の理論を用いて、固溶水素量が極めて少ない場合について、トラップ位置の水素と格子間位置の水素との間の平衡を仮定することなく、合金鋼中の水素の拡散係数を表わす理論式を導き、式(5)と異なる結果を得ている。しかし拡散係数の実測値を式(5)あるいは Koiwa の式のどちらで考察するかについては、その測定法が問題となる。

電気化学的透過法は電気化学的に多量の水素を試料中に導入して、その透過速度の時間変化を測定するものであって、透過曲線は非平衡状態の水素の拡散、透過をあらわしている。すなわち水素の透過曲線の測定においては、各安定位置の水素の濃度(存在確率)は平衡でなくて、水素吸収時間の増加とともに固溶水素量が増加して、固溶水素の分布は非平衡状態から平衡状態へ近づくように変化する。もちろん透過曲線の測定においては、定常透過速度に達しても平衡状態ではないが、その際の各安定位置における水素の濃度は局部平衡を保つものとみなされよう。つまり試料をカソード分極した直後のように固溶水素量が少なく非平衡状態にある水素の拡散係数は、Koiwa の理論式で表わされるのに対して、透過速度が定常状態に達すると、それはほぼ式(5)で表わされるものと思われる。また、これらの理論式、すなわち Koiwa の式と著者の式(5)による拡散係数の計算値が、Fig.4 のポテンシャルモデルにおいて $\Delta E \neq 0$ の場合には異なることから、カソード分極直後と定常透過速度に達した場合とでは、一般には拡散係数の測定値が変化することが予想される。ところが電気化学的透過法によって実験的に得られる水素の透過曲線の形は、トラップの効果ばかりでなく、カソード電流密度、試料の板厚などの実験条件によっても複雑に変化する⁽²⁹⁾ために、水素吸収時間によって拡散係数の値が変化する場合には、拡散係数の正確な値を求めることができない。したがって本実験においては、(i) 水素の拡散係数は固溶水素

Fig.5 Potential energy of the diffusing hydrogen atom: (i) and (ii); diffusion path of the hydrogen atom affected by a substitutional alloying element, (iii); diffusion path in normal lattice sites.

量に依存しない, (ii) 固溶水素の分布は局部平衡の条件を満足することを仮定して透過曲線を解析し, 透過曲線の測定中における平均的な拡散係数の値を求めた. このような解析法に基づいて得られる拡散係数の値について考察する場合には, 理論式を導く際の仮定から判断して, 上述の Koiwa 式よりも式(5)を用いる方がむしろ有効ではないかと思われる.

以上のように本研究のトラップモデルにおいては, 固溶水素の分布に平衡を仮定し, すべての水素の隣接 8 面体位置への移行速度を平均することによって合金鋼中の水素の拡散係数を求めるために, 当然式(5)の有効性には限界が存在する. また前述のようにして得られる水素の拡散係数の実測値も粗い仮定に基づくものではあるが, 室温付近における合金鋼中の水素の拡散係数を, 固溶水素量や固溶水素の分布と対応させて正確に測定する方法が確立していない現在, 水素の拡散係数におよぼす合金元素の影響のあらましを明らかにするために, 一応式(5)を用いて拡散係数の実測値を考察する.

2. 270~300 K での α 鉄中の水素の拡散係数

これまでに報告されている室温付近での, Fe-Ni⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾ (18), Fe-Cr 合金⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁹⁾ 中の水素の拡散係数の測定値を Fig.6, 7 に示す. これからわかるように, α 相領域における測定値は少なく, しかもばらつきが大きい, また Fe-Co 合金に関しての報告は見当たらない. このように比較

すべき測定結果に乏しいが, 本研究における測定結果は Fe-Ni 合金では Beck らの結果⁽¹⁶⁾に, Fe-Cr 合金では中井の結果⁽¹⁹⁾にはほぼ一致している. 転位などの格子欠陥の影響を受けていない純鉄中の水素の拡散係数は 298 K において $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽²⁹⁾であることを考えると, Dresler ら⁽¹⁷⁾, Bockris ら⁽¹⁵⁾, Schwarz ら⁽¹³⁾の結果はいずれもかなり小さくて, これらの測定結果は合金元素の他に転位などの格子欠陥の影響を受けていることが想像される.

Figs.1~3 には, 前報⁽²⁹⁾で報告した格子欠陥の影響を受けていない鉄中の水素の拡散係数 (D_1) と, 電解鉄(多結晶)中の水素の拡散係数の実測値(図中の●印)を示した. これから明らかなように, 270~300 K の温度範囲では, 電解鉄中の水素の拡散係数の実測値は D_1 の値にはほぼ一致するが, 低温になると格子欠陥の影響を強く受けて, D_1 の値よりもかなり小さくなる. もし本実験に用いた合金試料中の水素の拡散係数に対しても, 270~300 K の範囲では合金元素以外の格子欠陥のトラップ効果を無視できるものとすれば, 本実験で測定したこの温度範囲での α 鉄中の水素の拡散係数の合金量依存性は, 合金元素のみのトラップ効果によって説明できるであろう. そこで Figs.6, 7

Fig.6 Diffusion coefficient as a function of the Ni concentration. Dashed curve is calculated from eq. (10); $\Delta E = 4.2 \text{ kJ/mol}$ and $E_{B1} = 7.6 \text{ kJ/mol}$.

Fig.7 Diffusion coefficient as a function of the Cr concentration. Dashed curve is calculated from eq. (10); $\Delta E = 0$ and $E_{B1} = 8.4 \text{ kJ/mol}$.

に示した本実験での 273 K における測定値を、合金元素のみのトラップ効果を定式化した式(5)を用いて考察する:

式(5)による理論値と測定値とが比較的良好に一致するように、 ΔE と E_{B1} の値を決めて求めた理論曲線も Figs. 6, 7 に示す。ここで Fe-Cr 合金の場合には、 $\Delta E=0$, $E_{B1}=8.4$ kJ/mol であり、Fe-Ni 合金の場合には、 $\Delta E=4.2$ kJ/mol, $E_{B1}=7.6$ kJ/mol である。前述のように仮定するトラップモデルが極めて単純であることと、式(5)の ΔE , E_{B1} を評価できないことなどから、測定結果に関する詳細な検討は困難である。しかし測定値と理論曲線との変化の傾向はほぼ一致しており、273 K における水素の拡散係数の合金量依存性は式(5)でほぼ説明できるように思われる。

3. α 鉄中の水素の拡散係数の温度依存性

前述のように 270~300 K における電解鉄中の水素の拡散係数に対する格子欠陥の影響は大きくないが、270 K 以下では格子欠陥のトラップ効果を無視できない⁽²⁹⁾。この詳細な原因はわからないが、電解鉄における水素の拡散係数の温度依存性は、主として転位のトラップ効果の影響を定式化した、つぎのような理論式⁽²⁾⁽³⁾によってほぼ表わすことができる⁽²⁹⁾。

$$D = \frac{D_0 \exp(-Q/RT)}{1 - K_2 + K_2 \exp(E_{B2}/RT)} \quad (9)$$

式(9)中の E_{B2} は水素と格子欠陥(転位)の相互作用エネルギー、 K_2 は 8 面体位置の総数に対する E_{B2} の相互作用エネルギーを持つトラップ位置の数の割合である。 E_{B2} の値としては、転位と水素の相互作用エネルギーとして、これまでに報告されている測定値(26 kJ/mol⁽²⁾)を仮定し、式(9)による理論値と電解鉄における実測値とがほぼ一致するように K_2 の値を決めると、 $K_2=1 \times 10^{-6}$ となる⁽²⁹⁾。

式(9)を導く際に用いたポテンシャルモデルは、水素と E_{B2} の相互作用エネルギーを持つトラップ位置としての転位が金属中に均一に分布していると考えたものである。したがって転位のトラップ効果を議論するモデルとしては、かなり粗い仮定に基づくものである。しかし前述のように E_{B2} と K_2 の値を適当に仮定すれば、電解鉄中の水素の拡散係数の実測値(温度依存性)をほぼ式(9)によって説明することから判断すると、電解鉄中の水素の拡散係数に対する格子欠陥のトラップ効果の精密な議論は困難としても、そのあらましについてはこのようなポテンシャルモデルで近似できるように思われる。

もし合金 Fe-X 中に、転位のような格子欠陥がトラップ位置として、前述の合金トラップ位置とは独立に存在しており、前述の E_{B2} , K_2 の値が仮りに電解鉄中のそれぞれの値と同じであるとすれば、合金鋼中の水素の拡散係数はほぼ次式で与えられるはずである:

$$D = \frac{D_0 \exp(-Q/RT) \{1 - 2K_1 + 2K_1 \exp(\Delta E/RT)\}}{1 - K_1 - K_2 + K_1 \exp(E_{B1}/RT) + K_2 \exp(E_{B2}/RT)} \quad (10)$$

ここで、 $E_{B2}=26$ kJ/mol⁽²⁾, $K_2=1 \times 10^{-6}$ ⁽²⁹⁾である。式(10)に適当な ΔE と E_{B1} の値を代入して得られる理論曲線を Figs. 1~3 中に示した。この場合に低温になるほど E_{B2} の相互作用エネルギーを持つトラップ位置(格子欠陥)の影響が大きくなるので、なるべくその影響が少ない温度範囲、つまり電解鉄での測定値において、格子欠陥の影響がほぼ無視できる温度範囲(270~300 K)における実測値と理論値とが比較的良好に一致するように、 ΔE と E_{B1} の値を決めた。すなわち Fe-Ni, Fe-Co 合金では $\Delta E=4.2$ kJ/mol, $E_{B1}=7.6$ kJ/mol, Fe-Cr 合金では $\Delta E=0$, $E_{B1}=8.4$ kJ/mol となるが、実測値と理論値とは必ずしも一致しないので、 ΔE と E_{B1} の値にはかなりの幅がある。このように、純鉄中に Ni, Co を添加すると、合金元素の最隣接 4 面体位置と最隣接 8 面体位置における水素のポテンシャルエネルギーは、それぞれ $\Delta E=4.2$ kJ/mol, $E_{B1}=7.6$ kJ/mol 程度低下するように思われる。また Fe-Cr 合金では $\Delta E \approx 0$ であるが、 E_{B1} の値は約 8.4 kJ/mol であって、Fe-Ni, Fe-Co 合金に比較してやや大きいように思われる。

α 鉄中の水素の拡散に対する合金元素の影響について、合金元素によるトラップ効果の側面から考察して、その相互作用エネルギーを求めた。しかしトラップ効果の詳細な機構についてはなお不明であって、水素と置換型溶質原子との相互作用を評価するには、なお精密な理論と実験との集積が必要であると思われる。

V. 結 論

置換型合金元素 Ni, Cr, Co を添加した α 鉄中の水素の拡散係数を 230~300 K において電気化学的透過法で求めた。さらに水素の拡散係数に対する合金元素の影響をトラップモデルを用いて定式化した。こうして得られた拡散係数に関する計算結果と実験結果とを比較して、つぎの結論を得た。

(1) 電解鉄に上記の合金元素を添加すると拡散係数は減少する。Ni, Co に比べて Cr を合金した場合が最も拡散係数は小さくなる。

(2) 置換型合金元素を添加したことによって、最隣接 4 面体位置と最隣接 8 面体位置の水素のポテンシャルエネルギーがそれぞれ ΔE , E_{B1} だけ減少することと、水素の分布が熱平衡の条件で与えられることを仮定すれば、拡散係数(D)は次式で表わされる。

$$D = \frac{D_0 \exp(-Q/RT) \{1 - 2K_1 + 2K_1 \exp(\Delta E/RT)\}}{1 - K_1 + K_1 \exp(E_{B1}/RT)}$$

(3) 実測された合金鋼中の D の温度依存性を説明するためには、合金元素のトラップ効果の他に格子欠陥の影響を考慮しなくてはならない。合金元素と格子欠陥の 2 種類のトラップの影響を受ける場合の D の温度依存性を、ト

ラップモデルを用いて定式化して、実測値と比較した。Fe-Cr 合金の D の温度依存性の実測結果は $\Delta E=0$, $E_{B1}=8.4$ kJ/mol とすることにより、また Fe-Ni, Fe-Co 合金の場合には $\Delta E=4.2$ kJ/mol, $E_{B1}=7.6$ kJ/mol とすることによってほぼ説明できる。

最後に、本研究を行なうにあたって実験に協力された九州大学工学部冶金学科学学生 古賀一弘氏(現在:大和製罐株式会社), 鉄鋼冶金学科学学生 日高芳博氏(現在:宮崎市役所)に深く謝意を表する。

文 献

- (1) J.Vökl and G.Alefeld: *Diffusion in Solids*, Ed.by A.S.Nowick and J.J.Burton, Academic Press, N.Y., (1975), 231.
- (2) 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **38**(1974), 626.
- (3) 中井揚一: 水素による遅れ破壊の機構, 鉄鋼基礎共同研究会, (1975), 75.
- (4) W.Beck, J.O'M.Bockris, J.McBreen and L.Nanis: *Proc. Roy. Soc.*, **A 290**(1966), 220.
- (5) B.Chew and F.T.Fabling: *Met.Sci.J.*, **6**(1972), 140.
- (6) G.Vibrans: *Arch. Eisenhüttenw.*, **32**(1961), 667.
- (7) G.Lange and W.Hofmann: *Arch. Eisenhüttenw.*, **37**(1966), 391.
- (8) G.M.Evans and E.C.Rollason: *J.Iron Steel Inst.*, **207**(1969), 1591.
- (9) M.R.Louthan, A.H.Dexter and J.A.Donovan: *J.Iron Steel Inst.*, **210**(1972), 57.
- (10) H.G.Ellerbrock, G.Vibrans and H.P.Stüwe: *Acta Met.*, **20**(1972), 53.
- (11) D.M.Allen-Booth and J.Hewitt: *Acta Met.*, **22**(1974), 171.
- (12) W.Geller and Tak-Ho Sun: *Arch. Eisenhüttenw.*, **21**(1950), 423.
- (13) W.Schwarz and H. Zitter: *Arch. Eisenhüttenw.*, **36**(1965), 343.
- (14) J.F.Newman and L.L.Shreir: *J.Iron Steel Inst.*, **207**(1969), 1369.
- (15) J. O'M. Bockris, M. A. Genshaw and M. Fullenwider: *Electrochimica Acta*, **15**(1970), 47.
- (16) W.Beck, J.O'M.Bockris, M.A.Genshaw and P.K.Subramanyan: *Met. Trans.*, **2**(1971), 883.
- (17) W.Dresler, M.G.Frohberg and H.G.Feller: *Z.Metallkde.*, **63**(1972), 94.
- (18) W.Dresler and M.G.Frohberg: *J.Iron Steel Inst.*, **211**(1973), 298.
- (19) 中井揚一, 上杉康治, 嶋中 浩: 川崎製鉄技報, **6**(1974), 324.
- (20) L.S.Darken and R.P.Smith: *Corrosion*, **5**(1949), 1.
- (21) H. Schumann and F. Erdmann-Jesnitzer: *Arch. Eisenhüttenw.*, **24**(1953), 353.
- (22) M.L.Hill and E.W.Johnson: *Trans.Met.Soc. AIME*, **215**(1959), 717.
- (23) J.Y.Choi: *Met. Trans.*, **1**(1970), 911.
- (24) J. O'M. Bockris and P. K. Subramanyan: *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1971), 1114.
- (25) M.A.V.Devanathan and Z.Stachurski: *Proc. Roy. Soc.*, **A 270**(1962), 90.
- (26) J.McBreen, L.Nanis and W.Beck: *J.Electrochem. Soc.*, **113**(1966), 1218.
- (27) 浅野 滋, 藤嶋芳雄, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **37**(1973), 301.
- (28) W.Raczynski and S.Stelmach: *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim.*, **9**(1961), 633.
- (29) 羽木秀樹, 林 安徳, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **42**(1978), 801.
H.Hagi, Y.Hayashi and N.Ohtani: *Trans. JIM*, **20**(1979), 349.
- (30) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, N.Y., (1958), p.472, 527, 678.
- (31) A.McNabb and P.K.Foster: *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**(1953), 618.
- (32) H.Gaus: *Z.Naturf.*, **20 a**(1965), 1298.
- (33) G.R.Caskey and W.L.Pillinger: *Met. Trans.*, **6A**(1975), 467.
- (34) B.Chew: *Met. Sci. Eng.*, **5**(1971), 195.
- (35) D. M. Allen-Booth, C. Atkinson and B. A. Bilyd: *Acta Met.*, **23**(1975), 371.
- (36) R.A.Oriani: *Acta Met.*, **18**(1970), 147.
- (37) M.Koiwa: *Acta Met.*, **22**(1974), 1259.
- (38) M. A. Krivoglatz and A. A. Smirnov: *The Theory of Order-Disorder in Alloys*, MacDonald, (1964), p.236.